

УДК 531.19; 539.682

**И. И. Наркевич**, доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физики (БГТУ); **Е. В. Фарафонтон**,  
младший научный сотрудник (БГТУ)

### РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ С УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ И ОСТАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ СРЕДЫ

Применена ранее предложенная статистическая модель молекулярной системы с парным взаимодействием молекул, которое описывается межмолекулярным потенциалом Леннарда-Джонса. Разработана методика учета взаимодействия выделенной молекулы в сферической полости со своим окружением. Влияние окружающей среды на распределение молекул в малой подсистеме учитывается в приближении среднего поля с частичным учетом корреляции между внутренней и внешней подсистемами. Выполнены численные расчеты потенциала среднего поля сплошной среды, окружающей сферическую полость малой подсистемы.

Early, the statistical model of a condensed media was formulated. Interaction between particles is described by Lennard-Johnes potential. We present a method for taking into account the interaction of isolated molecule in a spherical cavity with its environment. Environmental influences on the distribution of molecules in a small subsystem is taken into account in the mean-field approximation. We have performed numerical calculations of the mean-field potential of the environment that surrounds the spherical cavity of the small subsystem.

**Введение.** Впервые в практике применения метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона, метода условных распределений Ротта [1] и метода термодинамических функционалов (двухуровневое молекулярно-статистическое описание равновесных свойств молекулярных систем [2]) разработана единая статистическая модель молекулярной конденсированной среды объемом  $V$ , которая с единых позиций описывает кристаллическое, жидкое и газообразное состояния вещества [3]. Эта модель позволила получить единое уравнение состояния молекулярной среды, которое содержит энергоэнтропийный параметр  $A$  (вместо энергетического параметра, который присутствует в известных уравнениях Ван-дер-Ваальса и Планка). Параметр  $A$  в приближении бинарных корреляций выражается интегральным образом через одночастичные потенциалы средних сил метода условных распределений.

**Основная часть.** При расчете энергии взаимодействия выделенной молекулы с окружающей ее молекулярной средой в явном виде учитывается взаимодействие этой молекулы с координатой  $x$  с молекулами, статистически распределенными по микроячейкам метода условных распределений, центры которых образуют первую и вторую координационные сферы гранецентрированной решетки. Центры микроячеек находятся внутри сферической полости радиуса  $b$  ( $j = 2, \dots, 19$ ). Считаем, что все остальные молекулы системы создают некоторое среднее молекулярное поле, которое является внешним по отношению к малой подсистеме молекул в сферической полости (рис. 1).

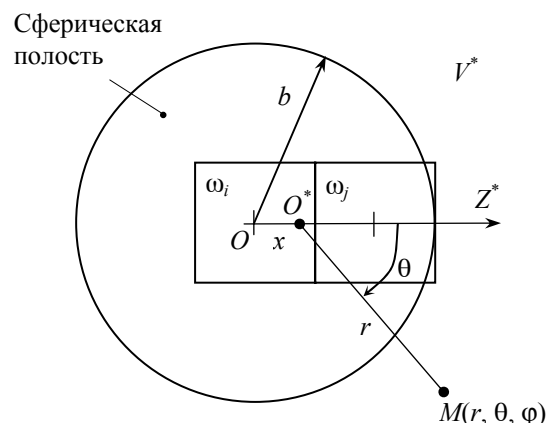


Рис. 1. Схема для выполнения усреднения потенциала взаимодействия молекулы, находящейся в микроячейке  $\omega_i$ , с молекулой в положении  $M(r, \theta, \varphi)$

Применим принцип суперпозиции и усредним потенциал Леннарда-Джонса  $\Phi(r)$  по объему  $V^* = V - 4/3\pi b^3$  в сферической системе координат, начало которой совмещено с положением молекулы с координатой  $x$ . В результате получим выражение для потенциала  $\Phi^*(x)$  молекулярного поля внутри сферической полости радиуса  $b$  [3], который записан с использованием безразмерных (параметрами  $\sigma$  и  $\epsilon$  потенциала Леннарда-Джонса) расстояний и энергии взаимодействия:

$$\begin{aligned} \Phi^*(x) &= \sum_{j=20}^M n_j \langle \Phi(\rho_j) \rangle = \frac{1}{V^*} \iiint_{V^*} \Phi(r) dV^* = \\ &= \frac{4}{V^*} (\Phi_{12}^*(x) - \Phi_6^*(x)), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned}\varphi_{12}^*(x) = & \frac{\pi}{5} \left( \frac{2b(b^2 + x^2)(b^4 + 6b^2x^2 + x^4)}{(b-x)^8(b+x)^8} + \right. \\ & \left. + \frac{(b-x)^9 + (b+x)^9}{9(b-x)^9(b+x)^9} \right), \\ \varphi_6^*(x) = & \pi b \left( \frac{1}{(b-x)^2(b+x)^2} + \frac{b^2 + 3x^2}{3(b+x)^3(b-x)^3} \right).\end{aligned}$$

Рассчитывая энергию выделенной молекулы, следует учесть наличие корреляции между молекулой внутри сферы радиуса  $b$  и остальными молекулами, которые находятся за пределами сферической полости радиуса  $b$  [4]. В связи с этим учтем, что радиальная функция имеет область значений  $r < \sigma$  ( $\sigma$  – параметр Леннарда-Джонса), в которой ее значения практически равны нулю. Поэтому при приближении выделенной молекулы с координатой  $x$  к границе сферической полости с радиусом  $b$  следует в объеме  $V^*$ , занимаемом внешней сплошной средой, вырезать объем  $V^{**}$ , заключенный между сферой радиуса  $b$  и сферой радиуса  $\sigma$  (рис. 2). В этом объеме плотность вероятности найти молекулу практически равна нулю. Поэтому выполняя усреднение потенциала  $\Phi(r)$ , нужно исключить интегрирование по объему  $V^{**}$ , а это означает, что от потенциала  $\varphi^*(x)$  следует вычесть результат усреднения  $\Phi(r)$  по объему  $V^{**}$ :

$$\varphi(x) = \frac{4}{\nu} (\varphi_{12}^*(x) - \varphi_6^*(x)) - \frac{4}{\nu} (\varphi_{12}^{**}(x) - \varphi_6^{**}(x)). \quad (2)$$

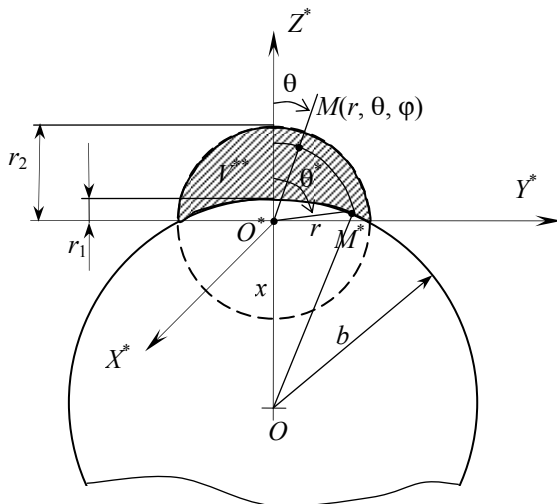


Рис. 2. Схема для выполнения усреднения по объему  $V^{**}$

При расчете потенциалов с двумя звездочками снова воспользуемся сферической системой координат, которая изображена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что безразмерная координата  $r$  в объеме  $V^{**}$  изменяется в пределах от  $r_1 = b - x$  до  $r_2 = 1$ .

Учитывая вышесказанное, получим выражения для потенциалов  $\varphi_6^{**}(x)$  и  $\varphi_{12}^{**}(x)$  при  $b - 1 < x < b$ :

$$\begin{aligned}\varphi_m^{**}(x) = & \int_{V^{**}} \frac{1}{r^m} dV^{**} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta^*} \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r^m} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (3) \\ & m = 6 \text{ или } 12.\end{aligned}$$

Верхний предел интегрирования по углу  $\theta$ , т. е.  $\theta^*$  находим из треугольника  $OO^*M^*$  по теореме косинусов:

$$b^2 = x^2 + r^2 - 2rx \cos(180 - \theta^*) = x^2 + r^2 + 2rx \cos \theta^*.$$

Тогда

$$\cos \theta^* = \frac{b^2 - x^2 - r^2}{2rx}. \quad (4)$$

После интегрирования по  $\varphi$  и  $\theta$  получим:

$$\begin{aligned}\varphi_m^{**}(x) = & 2\pi \int_{b-x}^1 \frac{1}{r^{m-2}} (1 - \cos \theta^*) dr = \\ = & 2\pi \int_{b-x}^1 \left( \frac{1}{r^{m-2}} - \frac{b^2}{2xr^{m-1}} + \frac{x}{2r^{m-1}} + \frac{1}{2xr^{m-3}} \right) dr, \quad (5) \\ & \text{если } b - 1 \leq x \leq b,\end{aligned}$$

$$\varphi_m^{**}(x) = 0, \text{ если } 0 \leq x \leq b - 1. \quad (6)$$

После вычисления интеграла в правой части выражения (5) запишем:

$$\varphi_m^{**}(x) = 2\pi(A + B + C), \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned}A = & \frac{1 - (b-x)^{3-m}}{3-m}, \quad B = \frac{1 - (b-x)^{4-m}}{2x(4-m)}, \\ C = & \frac{1 - (b-x)^{2-m}}{2(2-m)} \left( x - \frac{b^2}{x} \right), \quad m = 6 \text{ или } 12. \quad (8)\end{aligned}$$

Подставив формулы (8) в (7) и преобразовав их, получим окончательные выражения для вспомогательных потенциалов взаимодействия  $\varphi_6^{**}(x)$  и  $\varphi_{12}^{**}(x)$ :

$$\begin{aligned}\varphi_6^{**}(x) = & 2\pi \left[ -\frac{1}{3} \left( 1 - \frac{1}{(b-x)^3} \right) - \frac{1}{4x} \left( 1 - \frac{1}{(b-x)^2} \right) \right] - \\ & - 2\pi \left[ \frac{1}{8} \left( 1 - \frac{1}{(b-x)^4} \right) \left( x - \frac{b^2}{x} \right) \right], \quad (9)\end{aligned}$$

$$\varphi_{12}^{**}(x) = 2\pi \left[ -\frac{1}{9} \left( 1 - \frac{1}{(b-x)^9} \right) - \frac{1}{16x} \left( 1 - \frac{1}{(b-x)^8} \right) \right] -$$

$$-2\pi \left[ \frac{1}{20} \left( 1 - \frac{1}{(b-x)^{10}} \right) \left( x - \frac{b^2}{x} \right) \right]. \quad (10)$$

Численные расчеты потенциала взаимодействия молекулы с окружающей сплошной средой выполнены с помощью разработанной программы в компьютерной системе Mathematica.

На рис. 3 представлены графики зависимости потенциала  $\phi^*(x)$  взаимодействия выделенной молекулы, принадлежащей малой подсистеме в полости радиуса  $b$ , со всеми остальными молекулами макроскопической системы (без учета корреляции).

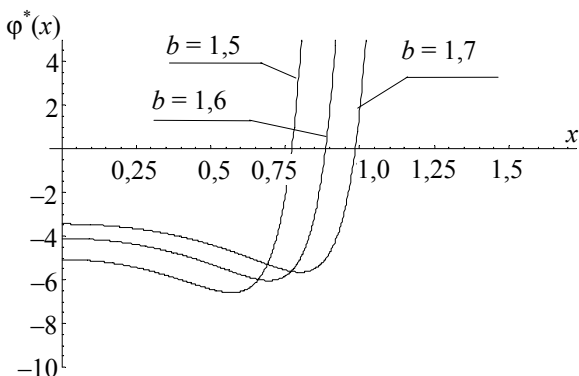


Рис. 3. Зависимость потенциала  $\phi^*(x)$  от координаты  $x$  для разных значений радиуса  $b$  ( $v = 1$ )

Графики зависимости потенциала  $\phi^{**}(x)$ , который учитывает влияние корреляции между молекулой в сферической полости радиуса  $b$  и молекулами, однородно распределенными за пределами полости, приведены на рис. 4.

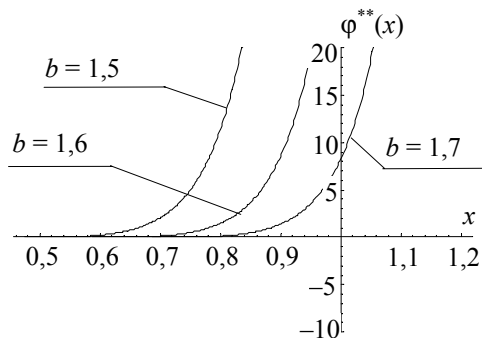


Рис. 4. Зависимость потенциала  $\phi^{**}(x)$  от координаты  $x$  для разных значений радиуса  $b$  ( $v = 1$ )

Графики потенциалов  $\phi^*(x)$ ,  $\phi^{**}(x)$  и потенциала  $\phi(x)$  результирующего молекулярного поля внутри сферической полости радиуса  $b$  с

учетом корреляции между молекулами малой подсистемы и остальными молекулами представлены на рис. 5.

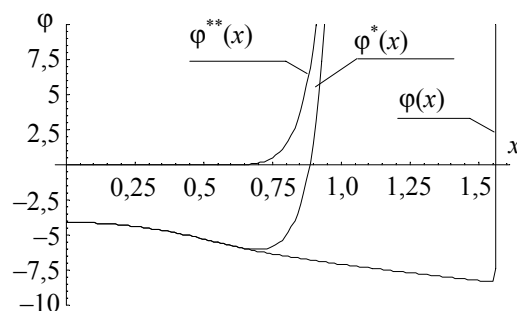


Рис. 5. Зависимость потенциалов  $\phi^*(x)$ ,  $\phi^{**}(x)$  и  $\phi(x)$  от координаты  $x$  при  $b = 1,6$  ( $v = 1$ )

**Закключение.** Разработана методика расчета энергии взаимодействия выделенной молекулы исследуемой среды со своим ближайшим окружением (первые и вторые соседи) с помощью потенциалов средних сил. При этом влияние окружающей среды на распределение молекул в малой подсистеме учитывается в приближении среднего поля с частичным учетом корреляции между молекулами внутренней и внешней подсистем.

### Литература

1. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. — М.: Наука, 1979. — 280 с.
2. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / И. И. Наркевич. — СПб., 1993. — 242 л.
3. Наркевич, И. И. Единая статистическая модель кристаллического, жидкого и газообразного состояний вещества / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. — 2011. — № 3. — С. 71–79.
4. Динамика спектроскопических переходов, перенос заряда и установление дальнего порядка в низкоразмерных квантовых системах. Разработка статистико-механических моделей молекулярных и ионных систем для исследования равновесных свойств, фазовых переходов и ионно-электронного переноса в конденсированных средах: отчет о НИР (промежут.) / Бел. гос. технол. ун-т (БГТУ); рук.: И. И. Наркевич, В. С. Вихренко. — Минск, 2011. — 44 с. — № ГР 20114311.

Поступила 02.03.2012